Aus der II. med. Abteilung des Krankenhauses links der Isar
der Universität München.
Leiter: Prof. Dr. Schittenhelm.

Einzelheiten beim Ablauf der Dithizonreaktion mit Blei

Inaugural-Dissertation

zur
Erlangung der Doktorwürde in der Zahnheilkunde
verfaßt
und einer
hohen Medizinischen Fakultät
der
Bayerischen Ludwig-Maximilians-Universität
zu München

vorgelegt von

Fritz Lichtenegger
aus Schladming in Steiermark.

München 1938.
Pilger-Druckerei G. m. b. H., Speyer a. Rh.

Referent: Prof. Dr. Schittenhelm.
Dekan: Prof. Dr. Broemser.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Gedruckt mit Genehmigung der Medizinischen Fakultät
der Bayer. Ludwig-Maximilians-Universität zu München

Der Familie Dipl. Ing. Otto Piloty
gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41554005_0068

Zweck und Ziel meiner Arbeit war, einige Einzelheiten beim Ablauf der Dithizonreaktion mit Blei zu untersuchen, die einer Klärung bedürftig erschienen.

1. Allgemeines zur Dithizonreaktion.

Diphenylthiocarbazon, ein Abkömmling des Thioharnstoffes und Phenylhydrazins (kurz Dithizon genannt), bildet mit Blei, Silber, Quecksilber und vielen anderen Metallen, wasserunlösliche komplexe Niederschläge, die sich in organischen Lösungsmitteln wie Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Brombenzol, mit starker Farbe lösen und als kleinste Metallspuren relativ leicht ausgeschüttelt werden können. Cyankalium bildet in neutralen Metallsalzlösungen sehr feste komplexe Verbindungen, die mit Ausnahme von Blei und Wismut durch Dithizon nicht mehr gefällt werden können, sondern als Cyanidkomplexe in Lösung bleiben. Mit Tetrachlorkohlenstoff, welcher Dithizon gelöst enthält, kann bei neutralen Lösungen schwach alkalischer Reaktion in Gegenwart von Kaliumcyanid Blei quantitativ bestimmt werden. Die Bestimmung der Bleimenge kann dann kolorimetrisch oder photometrisch erfolgen oder aber durch extraktive Titration. Zur kolorimetrischen Bestimmung wird unter gleichen Verhältnissen aus einer Standartlösung eine bekannte Bleimenge extrahiert und die Konzentration der gefärbten organischen Phase zum Vergleich benützt. Bei der photometrischen Bestimmung wird für jede Dithizon-Stammlösung eine Eichkurve durch Ausschütteln einer bekannten Bleimenge angelegt, auf die dann eine größere Anzahl von Analysen bezogen werden kann. Dabei kann bei den Bleibestimmungen entweder die rote Ketoverbindung des Bleidithizons direkt kolorimetrisch oder photometrisch bestimmt werden, oder aber es wird durch Waschen mit verdünnter Säure das durch das Blei gebundene Dithizon in Freiheit gesetzt und die dann nur das Dithizon enthaltende, nun grün gefärbte organische Phase kolorimetriert bezw. photometriert. Zur extraktiven Titration wird die Bleimenge ermittelt, die mit einer bestimmten Dithizonmenge eine eben erkennbare Rotfärbung ergibt (direkte extraktive Titration). Die für die Titration maßgebliche Farbreaktion vollzieht sich in der organischen Phase; sie ist damit unabhängig von einer etwaigen Färbung der wässrigen Phase, die die Bestimmung des Umschlagpunktes erschweren würde.

Bei neutraler bezw. schwach alkalischer Reaktion und in Gegenwart von Kaliumcyanid reagieren neben Blei noch zweiwertiges Zinn, einwertiges Thallium und Wismut, allerdings mit charakteristischen anderen Farben. Alle anderen Metalle, die noch als störend

in Frage kommen, werden durch Bildung eines sehr festen Cyanidkomplexes unschädlich gemacht. Auch Zinn und Wismut sowie Thallium können durch geeignete Behandlung, wenn ihre Menge das Dreifache der zu bestimmenden Bleimenge nicht überschreitet, die quantitative Bleibestimmung nicht stören. Ein großer Zinn- bezw. Thalliumüberschuß kann übrigens durch Überführung in eine höhere Oxydationsstufe z. B. durch Abrauchen mit einem Gemisch von Brom und Bromwasserstoffsäure unschädlich gemacht werden.

Die Dithizonreaktion wurde zur quantitativen Bleibestimmung in biologischem Material zum ersten Mal von H. Bohnenkamp und E. Linneweh (D. Arch. Klin. Med. *175*, 157, 1933), fast gleichzeitig von K. Seelkopf und H. Taeger (Z. ges. exp. Med. *91*, 539, 1933) angewandt und später von B. Behrens und H. Taeger (Z. ges. exper. Med. *96*, 582, 1935) und H. Taeger und F. Schmitt (Z. ges. exper. Med. *100*, 717, 1937) weiter ausgebaut und vervollkommnet.

Beeinflußt das PH der zu extrahierenden Aschelösung den Ablauf der Dithizonreaktion mit Blei?

Nach den Feststellungen von H. Fischer (Angew. Chemie *47*, 685, 1934) existieren von den Dithizon-Metallkomplexen zwei Formen: eine Enolform und eine Ketoform. Letztere ist nur in saurer oder neutraler Lösung beständig und wird durch Laugen zersetzt. Von Bleidithizonat besteht nur eine Ketoform. Nach den Vorschriften von H. Fischer und G. Leopoldi (Angew. Chemie *47*, 91, 1934) muß das Blei in schwach alkalischer Lösung ausgeschüttelt werden. Bei der Analyse von Aschelösunegn aus biologischem Material treten bei der Neutralisation mit Ammoniak vor dem Ausschütteln gelegentlich starke Niederschläge auf, die besondere Klärungsmaßnahmen — Zufügen von Citrat, Seignettesalz etc. — nötig machen. Diese verursachen, wie von vorneherein anzunehmen war, nicht unerhebliche Veränderungen des PH. Diese sollten von mir quantitativ festgelegt werden.

Die Messung des PH-Wertes der Lösungen führte ich mit dem Jonometer von Lautenschläger aus. Vor jeder Meßreihe wurde jeweils eine Kontrolle mit einer Standartacetatlösung vom PH 4,62 vorgenommen.

Zunächst stellte ich mir nach den Vorschriften von H. Fischer und G. Leopoldi (Z. ges. exper. Med. *97*, 819, 1936) eine Lösung zusammen, die folgende Zusammensetzung hatte:

10 ccm Aqua bidestillata wurde mit einigen Tropfen konz. Salzsäure versetzt, 2 ccm einer 25%igen Seignettesalzlösung zugegeben und einige Tropfen Bromcresolpurpurlösung (Umschlag bei PH 6,8) zugefügt. Dann wurde vorsichtig mit konz. Ammoniak neutralisiert, 10 ccm 5%ige Kaluimcyanid, zuletzt 2 ccm einer 10%igen Hydroxylaminchloridlösung zugesetzt.

Es wurden jeweils 5 Messungen durchgeführt. Dabei erhielt ich folgende Werte:

Lösung	PH
1	11,34
2	11,34
3	11,25
4	11,37
5	11,37

Die Werte differieren nicht wesentlich untereinander.

Ich ging dann dazu über, in einer größeren Anzahl aus einer größeren Versuchsreihe stammender Aschelösungen von Stuhl und Blut, die nach den Vorschriften von Behrens und Taeger hergestellt waren, PH in gleicher Weise zu bestimmen. Das Ergebnis findet sich in der nachfolgenden Tabelle:

Lfd. Nr.	Material Aschelösung von	PH
192	Blut	11,03
193	„	10,00
156	Stuhl	11,82
158	„	11,39
86	„	11,32
172	„	10,11
162	„	10,07
163	„	10,87
164	„	10,01
161	„	*9,98*
170	„	9,93
171	„	9,92
177	„	10,07
176	„	10,50
178	„	10,64
179	„	10,14
199	„	9,82
182	„	8,97
183	„	9,00
184	„	8,91
185	„	9,34
196	„	10,55
197	„	10,42
198	„	10,04
187	„	9,42
188	„	9,58
189	„	9,72
190	„	9,33
201	„	9,53
202	„	9,55
203	„	9,52
204	„	10,25

Die Aschelösungen dieser Reihen waren folgendermaßen vorbereitet worden: Die Substanz war mit 4—5 ccm 20% Salpetersäure gelöst, die Lösung mit 10 ccm 10%iger Natriumcitratlösung und 1 bis 2 Tropfen einer Lösung von Bromcresolpurpur versetzt und dann mit konz. Ammoniak bis zur Violettfärbung neutralisiert worden. Darauf sind 10 ccm einer 5%igen Kaliumcyanidlösung und 5 ccm einer 10%igen Hydroxylaminchloridlösung zugegeben worden.

Ein Vergleich des PH-Messungsergebnisses läßt erkennen, daß der PH der Lösungen bei beiden Verfahren schon recht weit im alkalischen liegt.

Ich habe dann die einzelnen Bestandteile der nach der Neutralisation zugesetzten Reagentien gemessen und hierbei folgende Werte erhalten:

Material	PH
Aqua dest.	6,35
Na-Citrat (neutral) 10%ig 1. Probe	7,49
Na-Citrat (neutral) 10%ig 2. Probe	7,47
KCN 5%ig	10,39
Hydroxylaminchlorid 10%ig	1,96
5 ccm KCN 5%ig 5 ccm Hydroxylaminchlorid 10%ig	7,49

Aus der Tabelle ergibt sich, daß für die relativ hohen PH-Werte vor allem die Kaliumcyanidlösung verantwortlich zu machen ist. Aus den letzten Messungen ergibt sich, daß man mit 5 ccm 10% Hydroxylaminchlorid etwa 5 ccm 5% Kaliumcyanidlösung auf einem dem Neutralpunkt näherliegenden PH liegen kann, ohne das alkalische Milieu zu verlassen. Dieser Umstand ist insofern von Bedeutung, als z. B. die Asche phosphorhaltiger Stühle die Phosphate bei einem PH über 8 dick ausfallen, wodurch ein quantitatives Extrahieren des Bleis unmöglich wird. Gelegentlich kann es vorkommen, daß die Begleitmetalle in so großen Mengen imstande sind, daß durch 5 ccm Kaliumcyanid 5%ig nicht genügend markiert wurde. Man kann durch gleichzeitigen Zusatz gleiche Mengen von Kaliumcyanid und Hydroxylaminchlorid die Metalle markieren, ohne befürchten zu müssen, daß durch den vermehrten KCN Zusatz der PH nach oben verschoben wird und die Phosphate ausfallen.

Die Pufferwirkung des Natriumcitrats ist genügend, wie sich aus der nachfolgenden Tabelle ergibt:

5 ccm Na Citrat 10%ig + 0,1 ccm conc. NH_3	10,68
5 ccm Na Citrat 10%ig + 0,4 ccm „ NH_3	10,88
5 ccm Na Citrat 10%ig + 0,6 ccm „ NH_3	11,27

Diese Verhältnisse lassen sich auch bei jedem Versuch rein rechnerisch ermitteln.

Die Pufferkapazität, unter der man das Widerstandsvermögen des Puffers gegenüber von Säure oder Base versteht, wird in der Weise errechnet, daß man die zugegebene äquivalente Säure bezw. Base pro Liter durch die PH Änderung dividiert. Beispiel:

A = Pufferkapazität

$$A = \frac{\text{zugefügte Säure (Base) pro Liter}}{\text{PH-Änderung}}$$

Wird z. B. der Wert einer Lösung um 0,48 geändert, wenn man 0,1 Äquivalent HCl zu 1 Liter der Lösung gibt, so hat die Lösung eine Pufferkapazität von:

$$A = \frac{0{,}48}{0{,}1} = 0{,}21$$

Will man umgekehrt wissen, wieviel Base zugegeben werden darf, ohne eine erhebliche Änderung des PH zu bekommen und die Pufferkapazität bekannt ist, verfährt man nach folgender Art und Weise: Beispiel:

Pufferkapazität A = 0,25 PH-Änderung = 0,25

$$0{,}25 = \frac{\times}{0{,}52} \; ; \; \times = 0{,}130$$

Also kann ein Puffer mit einer Kapazität von 0,25 0,130 Äquivalent Säure oder Base auffangen, ohne daß dabei die PH-Konzentration wesentlich geändert wird.

Um 5 ccm 5% Kaliumcyanidlösung abzupuffern, braucht man ca. 400 ccm Citratpulver, eine Menge, die praktisch gar nicht für die vorliegenden Versuche in Frage kommt, auch mit Phosphotpuffer nach Sörensen war ein wesentlich besseres Ergebnis nicht zu erwarten, wie die nachfolgende Tabelle auf Grund eigener Messungen zeigt.

20 ccm Puffer	PH 7,14	KCN 5%ig	PH
„		0,125 ccm	7,31
„		0,25 „	7,51
„		0,50 „	8,18
„		1,00 „	9,13
„		1,50 „	9,34
„		2,00 „	9,55
„		5,00 „	9,81
„		10,00 „	10,01
„		15,00 „	10,07

Die Puffergemische reichen aber für den vorliegenden Fall nicht aus, wenn man nicht mit sehr großen Flüssigkeitsvolumina arbeiten will.

Zusammenfassend ist festzustellen, daß im alkalischen PH-Bereich zwischen 7,4 und 11,8 die Dithizonreaktion anstandslos abläuft, die aktuelle Reaktion der Acetatlösung mithin keine wesentliche Rolle spielt. Da stark phosphorhaltige Lösungen sich bei höherem PH-Bereich leicht trüben, die Höhe des PH-Wertes von der Menge des zugesetzten Kaliumcyanids beeinflußt wird, empfiehlt es sich jeweils genau soviel ccm 10%iger Hydroxylaminchloridlösung zuzusetzen, wie 5% Kaliumcyanidlösung zur Markierung des Begleitmetalls gebraucht wurde.

2. *Die Lichtbeständigkeit des Bleidithizonats.*

In den letzten Jahren wurde von verschiedenen Autoren vorgeschlagen, die Farbe des Bleidithizonats gegen Sätze gefärbter Gläser (A. W. Jewlowna, Chimitscheski Shurnal B. Shurnal prikloidnoi Chimii *a*, 1690, 1936) bezw. gegen eine künstlich hergestellte Lösung von Nickelsulfat und Kupfersulfat mit einigen Tropfen einer Kobaltnitratlösung (Lederer, E., Arch. Gew. Path. u. Gew. Hyg. *7*, 332, 1936), deren Farbe dem rot gefärbten Bleidithizonkomplex entspricht, zu vergleichen. Ich sollte feststellen, ob dies zulässig ist. Nach den Beobachtungen von Taeger (mündl. Mitteilung), fallen die einzelnen Dithizonstammlösungen, auch wenn sie stets genau nach Vorschrift hergestellt werden, nicht immer ganz gleichmäßig aus. Der Extinktionskoeffizient für 20 γ schwankt stets ein wenig. Taeger (Ergebnisse der Inn. Medizin und Kinderheilkunde Bd. *54*, 1938) hält es daher für unumgänglich, bei derartigem Vorgehen jeweils die neue Dithizonstammlösung durch Bestimmung ihres Extinktionskoeffizienten für 10 γ und 20 γ auf die durch die Gläser bezw. die Standardlösung gegebene Normalkurve zu eichen und die auftretenden Differenzen rechnerisch zu beseitigen. Hierzu kommt folgendes: Aus den Untersuchungen von Behrens und Taeger ergab sich, daß das Dithizon wie auch seine komplexe Verbindung mit Blei außerordentlich leicht oxydierbar ist, sodaß sich die quantitative Bestimmung des Bleis mit Dithizon nur in Gegenwart eines starken Reduktionsmittels (Hydroxylaminhydrochlorid) durchführen läßt (vgl. hierzu auch Kraft-Ström und Mitarb.). Daß das Licht gar nicht so selten Oxydationen beschleunigt bezw. auslöst, ist bekannt. Möglicherweise waren die von Taeger beobachteten Schwankungen durch die oxydierende Wirkung des Sonnenlichtes zu erklären. Hier sollten durch meine Untersuchungen Klarheit geschaffen werden.

Ich ging so vor, daß ich eine Reihe verschiedener γ Werte in der üblichen Weise ausschüttelte und ihre Extinktionen sofort bestimmte. Daraus wurden die das rote Bleidithizonat enthaltenden Röhrchen luftdicht verschlossen, ins Sonnenlicht gestellt und die Extinktion der Lösung nach 2, 4, 6 und 24 Stunden bestimmt. Bei einer zweiten

Versuchsreihe wurden die Röhrchen in einen lichtdichten Kasten gegeben und in gleicher Weise verfahren. Typische Versuche sind in den beiden nachfolgenden Kurven dargestellt. Im Sonnenlicht verändert sich die Extinktion zunächst stark, dann langsamer. Im Dunkeln bleibt diese Veränderung aus, die Extinktion der Lösung praktisch gleich. Die Schwankung am Anfang dürfte auf einen Fehler beim Kolorimetrieren zurückzuführen sein. In diffusem Tageslicht blieb die Extinktion ebenfalls praktisch unverändert. Im Sommer war die Extinktionsänderung im übrigen ausgeprägter als im Winter, bei klarem Himmel ausgeprägter als bei bedecktem.

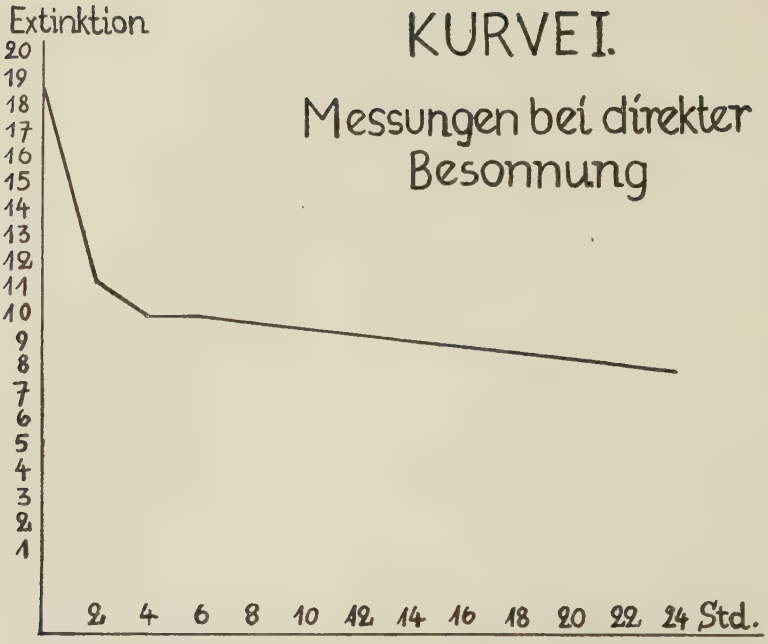
Aus diesen Versuchen ergibt sich, daß man die Abmessungen am Kolorimeter entweder sofort nach erfolgter Reaktion vornimmt, oder aber, daß man die Lösungen, wenn später abgelesen wird, vor direkter Belichtung schützt und die Reagenzgläser verschließt, um ein Verdunsten von Tetrachlorkohlenstoff zu verhindern, was ein Steigen des Extinktionskoeffizienten der Lösungen zur Folge hätte.

Als 3. Frage sollte ich nachprüfen, ob das von Kraft-Ström und Wülfert angegebene Verfahren zur Bleibestimmung im Blut zuverlässig arbeitet.

Die Verfasser gehen von der grundsätzlich richtigen Voraussetzung aus, daß bei quantitativer Bestimmung von derartig winzigen Metallmengen jede Umformung des Analysengutes unerwünscht ist, da theoretisch hierdurch Verluste entstehen können. Unbequem und im klinischen Betrieb durch die Geruchsbelästigung etc. unangenehme, zudem bei nicht ganz exaktem Arbeiten leicht zu Verlusten führend, ist die von Behrens und Taeger bei der Blutbleibestimmung vorgeschriebene aus der Analysenvorschrift von P. Schmidt und Mitarb. übernommene und etwas modifizierte Schwefelwasserstofffällung. Diese ließ sich jedoch zunächst nicht umgehen, da die bei der endgültigen Neutralisation ausfallenden Hydroxyde der in der Ausgangsblutmenge von 20 ccm Blut enthaltenen Begleitmetalle (vor allem Eisen) die Lösungen trübten. Die quantitative Extraktion des Bleis mit Dithizon wird aber dadurch verhindert, weil sich in der Oberfläche der voluminösen Niederschläge zuviel Blei adsorbiert. Die Nachprüfung eines Verfahrens, das die Schwefelwasserstofffällung umgeht und trotzdem eine quantitative Bleibestimmung in der Aschelösung erlaubt, schien damit gerechtfertigt.

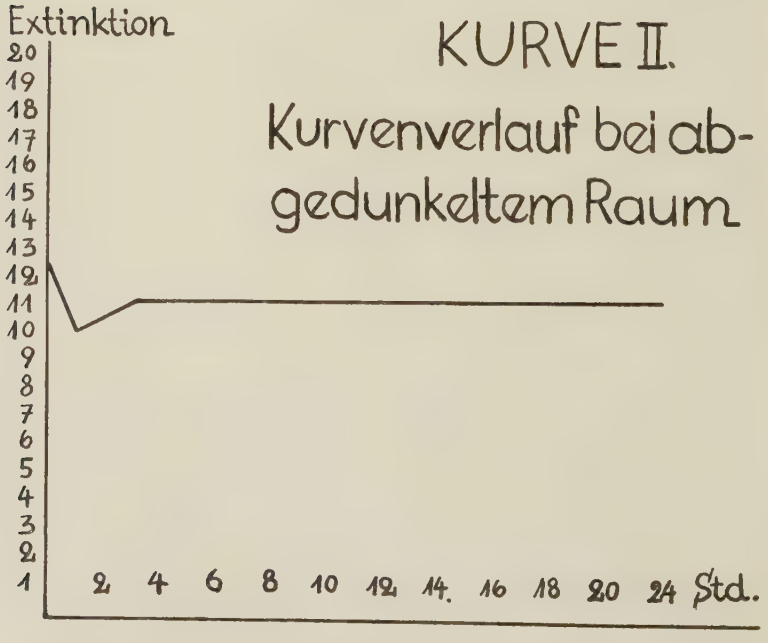
Während der Drucklegung dieser Arbeit ist allerdings eine Arbeit von F. Schmidt und W. Basse (Arch. ex. path. u. pharm. *189*, 169, 1938) erschienen, welche sich gleichfalls zum Ziele gesetzt hatte, die Schwefelwasserstofffällung zu umgehen. Sie extrahieren das Eisen aus salzsaurer Lösung mit Äther, ein Verfahren, das nach einigen orientierenden Versuchen von Taeger (mündliche Mitteilung) sehr zuverlässig arbeitet und vor dem Verfahren von Kraft-Ström und Wülfert den Vorzug zu verdienen scheint.

Zunächst seien die Analysenvorschriften dieses Verfassers kurz wiedergegeben.



KURVE I.

Messungen bei direkter Besonnung



KURVE II.

Kurvenverlauf bei abgedunkeltem Raum

Methode von H. Kraft-Ström, K. Wülfert und O. Sydneß.

10 ccm Blut im Glas auffangen, dem einige Kristalle Ammonoxalat zugegeben werden. Die Menge Blut wird in einen Mikrokjeldahlkolben überführt, mit konz. Schwefelsäure (15 ccm H_2SO_4 pro 10 ccm Blut) versetzt und zum Sieden erhitzt. Nach Verdampfung allen Wassers werden einige Kristalle Kaliumnitrit zugesetzt. Dies wird mit 5—10 Minuten Pause 3—4 mal wiederholt. Nach dem Klarwerden eine weitere halbe Stunde erhitzen. Abkühlen, Zusatz von soviel Aqua dest., bis alle im Kolben auskristallisierten Salze gelöst sind (ca. 10 ccm Wasser). Überführen in kleine Porzellanschale, Zerstörungskolben 2 mal mit 2 ccm Aqua dest. nachspülen. Eindampfen der Flüssigkeit bis auf einige Tropfen. Nicht Glühen! Lösung des Rückstandes in 5 ccm Aqua dest. unter Erwärmen und Umrühren mit Glasstab. Zusatz von 1 ccm 5%igen Ammoncitrat. Überführung in Scheidetrichter. Schale 2 mal mit Wasser nachspülen. Zusatz von etwas konz. Ammoniak (bis zur Lackmusblaufärbung, Zusatz von 5 ccm 5%iger KCN-Lösung sowie einer Messerspitze von $Na_2S_2O_4$ und 10 ccm Dithizon. Scheidetrichter mit Stickstoff ausblasen. Erneute Zugabe von $Na_2S_2O_4$ (kleine Messerspitze) und 5 Minuten schütteln. Ablassen des CCl_4 in neuen Scheidetrichter, Zugabe von 10 ccm verdünntem Ammoniak (1:200). 4 Minuten schütteln. Ablassen. Kolorimetrieren!

Bei Pb-Bestimmung im Blutserum ist der Zusatz von Ammoniumcitrat und $Na_2S_2O_4$ und das Ausblasen mit N überflüssig.

Stuhl oder Gewebe wird auf dem Sandbad bei 250 Grad getrocknet, 0,1 bis 0,5 gr Substanz mit der 20fachen Schwefelsäuremenge aufgeschlossen und weiter verfahren wie bei Gesamtblut. Wir arbeiteten genau nach den Angaben von Kraft-Ström, K. W. und Mitarb.; nur gingen wir nicht von 10 ccm, sondern meist von 20 ccm Blut aus, da der Fehler bei Veraschung von nur 10 ccm Blut leicht sehr groß wird, vor allem bei Normalblut. Ich habe die unten angeführten 30 Versuche durchgeführt.

Patient	Blutmenge	Zugabe von 0,5 g Kaliumnitrat	Pb in γ	γ
K	10 ccm	4 ×	0	
Ha	10 ccm	5 ×	5	
Schr	10 ccm	6 ×	2	
Le	10 ccm	4 ×	0	
Ju	10 ccm	6 ×	7	
Schre	10 ccm	8 ×	2	
Ba	10 ccm	5 ×	0	
He	10 ccm	6 ×	2	
Lö	10 ccm	4 ×	10*	
Sa	10 ccm	4 ×	0	
Hi	10 ccm	6 ×	5	
Be	10 ccm	5 ×	7	
Ar	10 ccm	7 ×	5	
Zi	10 ccm	5 ×	20*	
Fr	10 ccm	5 ×	6	
Na	10 ccm	4 ×	—	
We	10 ccm	5 ×	8	
R	20 ccm	8 ×	20*	
Sch a	20 ccm	10 ×	15*	
Sch b	20 ccm	9 ×	22*	
Seb	20 ccm	8 ×	25*	
Bl	20 ccm	10 ×	16*	
De	20 ccm	9 ×	20*	
E	20 ccm	10 ×	59*	
Si	20 ccm	10 ×	18*	
Bi	20 ccm	9 ×	12*	15
Lo	20 ccm	8 ×	16*	16
Fe	20 ccm	9 ×	20*	18
Bi	20 ccm	10 ×	12*	15
Re	20 ccm	10 ×	10*	12

*) Da bei den relativ kleinen Mengen von 10 bzw. 20 ccm Blut es oft nicht möglich war, Blei auszufällen, wurden bei den mit einem * angezeichneten Proben vor Durchführung der Reaktion eine dementsprechende Menge Blei zugegeben.

Bei den letzten 5 Versuchen wurden doppelte Mengen Blut abgenommen und einmal nach der Methode Seelkopf-Behrens-Taeger-Schmitt und einmal nach K. St. W. ausgeschüttelt. Die Werte, die bei der ersten Methode erhalten wurden, sind in der letzten Spalte aufgeführt.

Es gelang mir allerdings nur in einigen Fällen nach 3—4maliger Wiederholung des Zusatzes von Kaliumnitrit, die Lösung klar zu bekommen; ich mußte häufig, wie aus der Tabelle ersichtlich, den Zusatz bis zu 10 mal wiederholen. Außerdem war es zur völligen Veraschung der organischen Substanzen in einigen Versuchen nötig, erneut konz. Schwefelsäure zuzugeben. Durchschnittlich gelang es mit diesem Verfahren in kürzerer Zeit als mit Salpetersäure allein die Veraschung durchzuführen. Während zum Veraschen mit Salpetersäure im allgemeinen eine Zeit von 24 Stunden nötig ist, gelang es mit dieser Methode in längstens 8 Stunden eine vollständige Mineralisation des Analysengutes durchzuführen. Ein gewisser Nachteil liegt darin, daß in kalciumreichen Blutproben bei Verwendung von 20 ccm Blut das lösliche Calciumsulfat entsteht. Wir haben deshalb die Lösung filtriert, mit Aqua dest. nachgespült und das Papierfilter mit einigen ccm 20% HCl übergossen, um etwa am Niederschlag adsorbiertes Blei zu lösen. Das Filtrat wurde dann eingedampft.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß

1. beim Ablauf der Dithizonreaktion mit Blei die PH-Konzentration keine Rolle spielt; daß es lediglich von Wichtigkeit ist, daß die Reaktion überhaupt im alkalischen Medium verläuft;

2. das Sonnenlicht auf die Farbintensität der mit Blei enthaltenen Lösung einen starken Einfluß hat; die Farbe verblaßt; die Ablesung am Kolorimeter hat unmittelbar nach dem Ausschütteln zu erfolgen, oder aber die Lösung ist vor direkter Belichtung zu schützen.

3. Die von H. Kraft-Ström, K. Wülfert und O. Sydneß angegebene Methode der Bleibestimmung kann nach unseren Versuchen als brauchbar bezeichnet werden; sie hat den Vorteil der Zeitersparnis.

Eine angenehme Pflicht ist es mir, zum Schlusse Herrn Professor Schittenhelm und vor allem Herrn Dr. Taeger für die Überlassung des Themas und für die Durchsicht der Arbeit zu danken.

Literatur.

Bohnekamp und Linneweh, Deutsches Archiv f. Klin. Med. 175, 157—169, 1933.
v. Slyke, Biol. Chem. 52, 525, 1922.
Dr. W. Kordatzky: Die praktische pH-Messung.
Seelkopf, K. und H. Taeger: Z. exp. Med. 91, 539, 1933.
Behrens, B. und H. Taeger: Z. ges. exped. Med. 96, 582, 1935.
H. Kraft-Ström, K. Wülfert u. O. Sydneß: Bioch. Z. 290, 382, 1937.
Lederer E., Arch. Gew. Path. u. Gew. Hyg 7, 332, 1936
A. W. Jewlowna, Chimitscheski Shurnal B Shurnal prikloidnoi Chimii a 1690 1936.

Lebenslauf.

Geboren am 30. III. 1909 in Schladming, Steiermark, besuchte ich 7 Klassen Volksschule in Pruggern (Stmk.), 3 Jahre die Knabenbürgerschule in Schladming und daraufhin die Lehrerbildungsanstalten in Wien und Innsbruck. Im Frühjahr 1934 erlangte ich das Zeugnis der Reife als Externist am Neuen Realgymnasium in München. W. S. 1934/35 immatrikulierte ich mich an der Medizinischen Fakultät der Universität zu München für Medizin und Zahnmedizin. Im Frühjahr 1936 legte ich die zahnärztliche und im Frühjahr 1937 die ärztliche Vorprüfung in München ab. Im Frühjahr 1938 legte ich das zahnmedizinische Staatsexamen an der Universität München ab.